

## ЗОНАЛЬНЫЕ ОЛИВИНЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ РАННЕГО БРОНЗОВОГО ВЕКА НА ЮЖНОМ УРАЛЕ ПО ДАННЫМ LA-ICP-MS КАРТИРОВАНИЯ

Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Блинов И.А.

*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс*

### Введение

В эпоху бронзы Южный Урал с его богатыми минеральными ресурсами входил в состав Евразийской горно-металлургической провинции [Черных, 1970]. Ранее на многих археологических памятниках региона были обнаружены фрагменты металлургических шлаков, изучение которых может дать ответ на вопрос источников минерального сырья и особенностей металлургического процесса в древности. Основным пороодообразующим минералом большинства древних шлаков является оливин, который, зачастую, образует крупные зональные кристаллы, встречающиеся также в современных металлургических шлаках, магматических и пирометаморфических породах. Исследование морфологии и геохимических особенностей кристаллизации оливина может многое сказать об условиях и особенностях его кристаллизации.

Основной целью работы являлось изучение характера распределения элементов-примесей в оливинах и стекле, для чего использовался метод интерпретации геохимических карт распределения элементов-примесей, полученных по данным LA-ICP-MS картирования.

Для изучения состава оливина использовались шлаки, относящиеся к ранее выделенному хромитсо-держателю минералогическому типу, характерному для синташтинской культуры раннего бронзового века. Этот тип шлака соответствует использованию азурит-малахитовых руд зоны окисления медно-колчеданных и медно-скарновых месторождений, локализованных в ультрабазитах Уральского складчатого пояса [Grigoryev et al., 2005]. Изученные образцы шлаков отобраны с поселения бронзового века Каменный Амбар (Карталинский р-н, Чел. обл.), где они широко представлены на разных культурно-исторических горизонтах.

### Методы исследования

Состав основных компонентов определялся на электронном микроскопе Tescan Vega 3 sbu с ЭДС Oxford Instruments X-act (ИМин УрО РАН, аналитик Блинов И.А.). Формулы оливина рассчитывались анионным методом на 4 атома О.

Геохимические карты распределения элементов-примесей в кристаллах оливина построены в

программном комплексе Iolite по результатам интерпретации и расчета данных LA-ICP-MS анализа, полученных при последовательном линейном прожиге исследуемого участка с диаметром пучка лазера 12 мкм, движущегося со скоростью 10 мкм/с, и расстоянием между осями прожигаемых линий – 12 мкм.

Элементы-примеси определялись методом лазерной абляции на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700x (ИМин УрО РАН, аналитик Артемьев Д.А.) с параметрами: RF Power – 1550 Вт, рабочий газ – Ar, скорость несущего потока – 1.0 л/мин, плазмообразующий поток Ar – 15 л/мин, охлаждающий поток Ar – 0.9 л/мин. Лазерная приставка New Wave Research UP-213 с параметрами: лазер Nd:YAG, длина волны излучения 213 нм, энергия пучка – 10-12 Дж/см<sup>2</sup>, частота повторения импульсов 10 Hz, несущий газ – He, скорость потока 0.65 л/мин. Для расчета и калибровки применялись международные стандарты USGS BCR-2G, NIST SRM-612. В качестве внутреннего стандарта – <sup>29</sup>Si.

### Минералого-геохимическая характеристика металлургических шлаков

Шлаки характеризуются порфировидной структурой, основную массу которой составляют новообразованные кристаллы оливина, магнетит и стекло, иногда встречаются включения металлической меди; реликтовые минералы представлены серпентином и хромшпинелидами.

Оливин образует призматические идиоморфные кристаллы, часто с хорошо выраженной зональностью, также встречаются скелетные индивиды. В отраженном свете по периферии зерен оливина видна более светлая кайма, характеризующаяся повышенным содержанием Fe по сравнению с центральными частями. Оливин представлен фаялитом (табл. 1.), однако в центральных частях кристаллов увеличивается количество форстеритового минала. Стекло, составляющее от 10 до 40 % шлака, включает большое количество мелких цепочечных и перистых кристаллов оливина. Магнетит образует идиоморфные агрегаты размером 5-15 мкм, скелетные кристаллы и мелкие симплектитовые вроски в кристаллах оливина. Количество магнетита в образце обычно не превышает 5 %.

Реликтовые минеральные включения представлены зернами хромшпинелидов размером 0,1-0,5 мм, которые встречаются как в виде идиоморфных кристаллов, так и ксеноморфных индивидов, с изъеденными границами. Зачастую наблюдаются пористые или частично разрушенные зерна. По периферии обычно развивается тонкая (3-5 мкм) сплошная или прерывистая хроммагнетитовая кайма. В шлаках встречаются изометричные и удлиненные ксенокласты кварца и серпентинизированных ультрабазитов размером от 0.1 мм до 2 мм, часто с оплавленными границами. Расплавные включения в шлаках представлены однофазными включениями меди изометричной, округлой, реже вытянутой форм, размером от первых мкм до нескольких мм. Состав по данным рентгеноструктурного анализа представлен чистой медью с небольшой долей Fe, Sn, As, Ag, Zn, Ni и Co.

#### Элементы-примеси в оливинах

Помимо основных компонентов Fe, Mg и Si, значительную долю состава оливинов занимают элементы-макропримеси Ni, Co, Cr и Mn. При этом распределение некоторых из них демонстрирует ярко выраженную зональность. Картирование относительно крупных (0,4-0,6 мм) кристаллов оливина позволило выявить элементы-примеси, приуроченные к более магнезиальной части кристалла (с повышенным содержанием форстеритового минала), железистой кайме и стеклу шлака (рис. 1).

**Fe.** Из-за высокого содержания железа в оливине, на картах LA-ICP-MS не удается зафиксировать ярко-выраженную зональность. Тем не менее, она хорошо выявляется с помощью СЭМ (см. табл. 1). В центральной зоне кристалла (обр. 3260г/718, анализы b, c) содержание FeO находится в пределах 56-57

мас. %, внутренней зоне (обр. 3260г/718, анализ d), светлой в отраженных электронах, соответствует содержание FeO 63 мас. %, в кайме (обр. 3260г/718, анализы a, d) 65-70 мас. %. **Mg.** По данным СЭМ в центральной зоне кристалла (обр. 3260г/718, анализы b, c) содержание MgO соответствует 12 мас. %, внутренней зоне (обр. 3260г/718, анализ d), светлой в BSE, соответствует содержание MgO 6 мас. %, во внешней кайме (обр. 3260г/718), анализы a, d) 0,9-1 мас. %. Mg проявляет обратную зависимость с Fe, что является типичным для оливинов и отражено в большом количестве публикаций [Минералы..., 1972].

**Ni.** На карте отмечается, что в центральной части кристалла содержание Ni достигает 1400 ppm и падает во внутренней зоне до 800-1000 ppm, а в кайме – до 200-400 ppm. **Co.** Из элементов-примесей проявляет наиболее четкую зональность в оливине. В центральной части кристалла содержание Co составляет 300-350 ppm, снижается во внутренней зоне до 150-250 ppm, и в кайме – до 50-100 ppm. По характеру распределения Ni и Co полностью идентичны Mg. Подобная зональность по Ni проявлена и в природных оливинах вулканитов [Ланда и др. 1978], кимберлитов [Соболев и др., 2015]. В оливинах ультрабазитовых массивов содержание NiO варьирует в пределах 0,3-0,6 % [Минералы..., 1972], в магнезиальных оливинах кимберлитов до 0,4 %.

**Cr.** Зональность проявлена крайне слабо, в обогащенных зонах содержание Cr достигает 3000 ppm. Яркие пятна на карте обусловлены микровключениями новообразованных кристаллов магнетита. Захват хрома оливином при низком давлении может быть объяснен отклонением условий кристаллизации от равновесных, в частности явлениями переохлаждения [Fodor, Keil, 1976].

Таблица 3. Состав зональных оливинов из древних металлургических шлаков по данным СЭМ

№ п/п	№ обр.	Анализ	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сумма	Кристаллохим. формула	Миналы, %
1.	3260г/718	a	1,00	28,12	0,67	69,84	0,13	0,24	100	(Fe <sub>1,99</sub> Mg <sub>0,05</sub> Ca <sub>0,02/2,07</sub> Si <sub>0,96</sub> Al <sub>0,01</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>96,18</sub> Fo <sub>2,45</sub> La <sub>1,18</sub> Tf <sub>0,18</sub>
2.		b	12,30	31,00	0,19	56,33	0,18	–	100	(Fe <sub>1,47</sub> Mg <sub>0,57</sub> Ca <sub>0,01/2,06</sub> Si <sub>0,97</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>71,60</sub> Fo <sub>27,86</sub> La <sub>0,31</sub> Tf <sub>0,23</sub>
3.		c	11,51	30,78	0,28	57,22	0,21	–	100	(Fe <sub>1,51</sub> Mg <sub>0,54</sub> Ca <sub>0,01/2,06</sub> Si <sub>0,97</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>73,08</sub> Fo <sub>26,19</sub> La <sub>0,46</sub> Tf <sub>0,27</sub>
4.		d	6,03	30,27	0,44	63,26	–	–	100	(Fe <sub>1,72</sub> Mg <sub>0,29</sub> Ca <sub>0,02/2,03</sub> Si <sub>0,99</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>84,83</sub> Fo <sub>14,41</sub> La <sub>0,76</sub>
5.		e	0,91	33,28	0,65	64,75	–	0,41	100	(Fe <sub>1,75</sub> Mg <sub>0,04</sub> Ca <sub>0,02/1,82</sub> Si <sub>1,08</sub> Al <sub>0,02</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>96,35</sub> Fo <sub>2,41</sub> La <sub>1,24</sub>
6.	3214/718	a	6,16	30,34	–	63,5	–	–	100	(Fe <sub>1,73</sub> Mg <sub>0,3</sub> Ca <sub>0,01/2,03</sub> Si <sub>0,98</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>85,26</sub> Fo <sub>14,74</sub>
7.		b	8,30	30,38	–	61,32	–	–	100	(Fe <sub>1,65</sub> Mg <sub>0,4</sub> Ca <sub>0,01/2,05</sub> Si <sub>0,98</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>80,57</sub> Fo <sub>19,43</sub>
8.		c	3,96	31,00	0,28	64,76	–	–	100	(Fe <sub>1,77</sub> Mg <sub>0,19</sub> Ca <sub>0,01/1,97</sub> Si <sub>1,01</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>89,73</sub> Fo <sub>9,78</sub> La <sub>0,50</sub>
9.		d	3,90	31,31	0,29	64,51	–	–	100	(Fe <sub>1,76</sub> Mg <sub>0,19</sub> Ca <sub>0,01/1,96</sub> Si <sub>1,02</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>89,81</sub> Fo <sub>9,68</sub> La <sub>0,52</sub>
10.		e	1,30	30,69	0,33	67,69	–	–	100	(Fe <sub>1,88</sub> Mg <sub>0,06</sub> Ca <sub>0,01/1,96</sub> Si <sub>1,02</sub> O <sub>4</sub>	Fa <sub>96,11</sub> Fo <sub>3,29</sub> La <sub>0,60</sub>

Примечание: анализы СЭМ выполнены на электронном микроскопе Tescan Vega 3 с ЭДС Oxford Instruments X-act (аналитик И.А. Блинов), прочерк – не обнаружено.



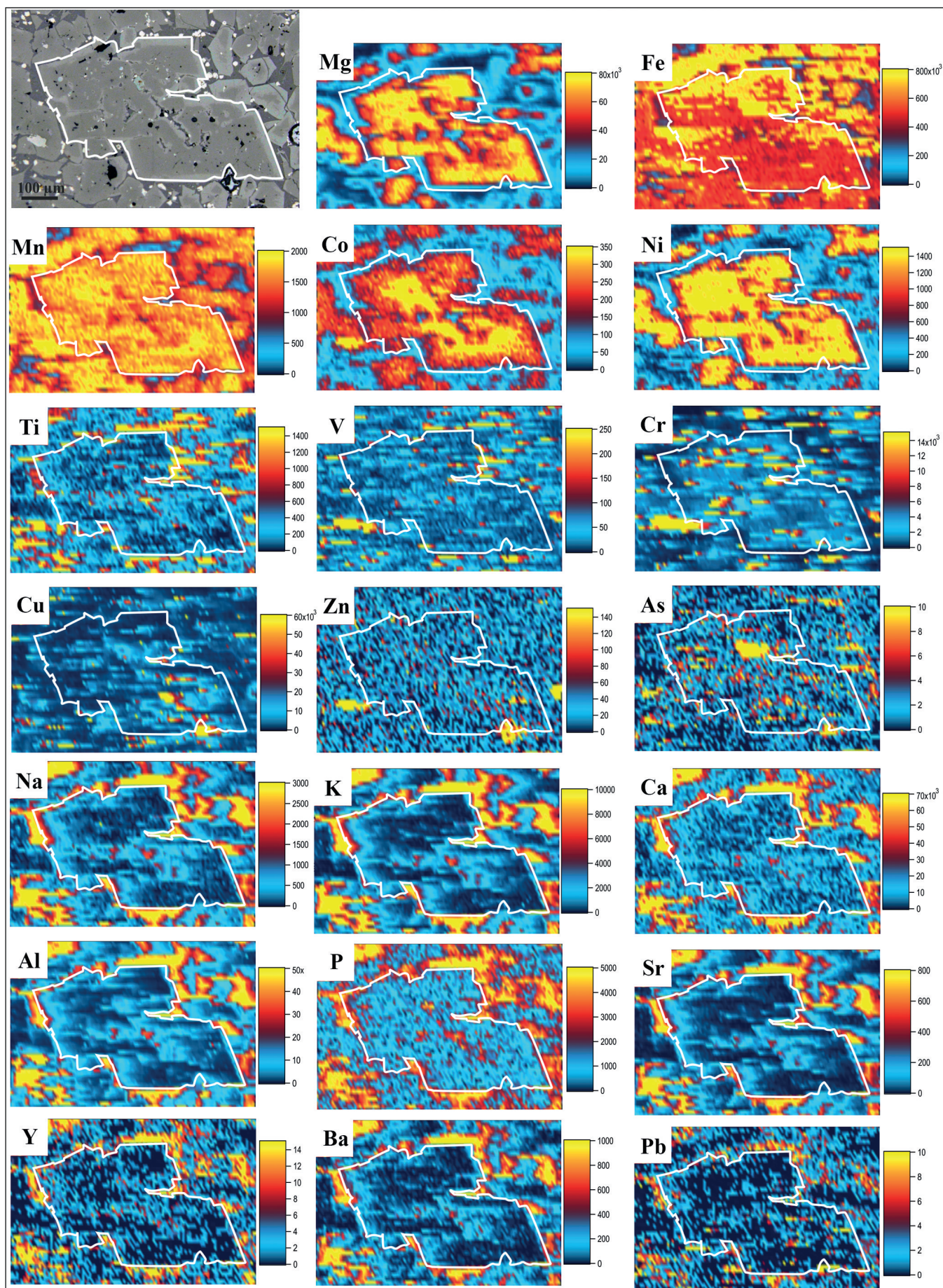


Рис. 1. Фото зерна оливина в металлургическом шлаке (отраженный свет) и геохимические карты распределения некоторых элементов. Значения приведены в ppm



**Mn.** В магнезиальной центральной части кристалла содержание Mn достигает 2000 ppm, однако на границе фаялитовая кайма-стекло содержание марганца снижается до 1200-1300 ppm. В стекле шлака содержание Mn составляет 500-800 ppm.

**Ti.** В оливинах кимберлитовых трубок отмечают четкую зональность по Ti [Соболев и др., 2015], в шлаках этого не наблюдается из-за концентрации элемента в стекле, возможно, это связано с ничтожно малым, по сравнению с геологическими процессами временем кристаллизации расплава.

**Cu** приурочена к металлическим включениям меди в шлаке. В кристаллах оливина образует слабовыраженную зональность: в обогащенных участках содержание достигает 1%. **Zn, As** приурочены к металлическим включениям в шлаке, в оливинах и стекле распределены равномерно в количестве: Zn – 20-40 ppm, As – первые ppm.

**V, Sn.** В шлаке распространены равномерно, как в стекле, так и в оливине. V в пределах 50-70 ppm, Sn – 1-5 ppm. Высокие значения V в 200-250 ppm приурочены к микровключениям магнетита.

**Li, Ca, Al, Na, K, Sc, Ga, Nb, P, Pb, Rb, Sr, Ba, Zr, U.** Элементы приурочены к стеклу шлака. Содержание в стекле, по сравнению с кристаллом оливина, превосходит в 4-6 раз. **Ta, Hf, Cd, Bi** практически не встречаются в шлаках – их содержание не превышает долей ppm.

**P3Э.** Оливины, кристаллизующиеся из природных расплавов, концентрируют в себе крайне малое количество редкоземельных элементов [Леснов, 2000], также в небольших количествах отмечаются в оливинах кимберлитов [Минералы..., 1972]. Содержание P3Э в металлургических шлаках по данным точечных LA-ICP-MS анализов весьма высоко, а по данным геохимического картирования отмечается их неравномерное распределение, что говорит о захвате кристаллом оливина расплавных включений стекла при кристаллизации. P3Э в шлаках основном приурочены к стеклу, их содержание в стекле в 4-5 раз выше, чем в оливине и свидетельствует об использовании при плавке карбонатных (известняки) и фосфатных (кости животных) флюсов, о чем также говорят повышенные содержания Ca и P.

### Выводы

В результате исследования морфологии и зональности кристаллов оливина установлена следующая схема кристаллизации шлаков: сначала из расплава формируется фаялит с большим количеством форстеритового минала, потом, со снижением температуры, вокруг зерен образуется фаялитовая кайма, затем ксеноморфные и скелетные агрегаты магнетита,

заполняющие трещины и пустоты в срастаниях, последним происходит закалка стекла шлака и выпадение металлических фаз меди. К магнезиальной части кристалла тяготеют Ni, Co, отчасти Cr и Mn. Фаялитовая кайма принципиально не обогащена какими-либо примесями, по сравнению с другими фазами, но содержит большие концентрации элементов, характерных для стекла. Микровключения новообразованного магнетита концентрируют в себе Cr, V, отчасти Ti. К стеклу шлака приурочены литофильные элементы, такие как Li, Ca, Al, Na, K, Sc, Ti, Ga, Nb, P, Pb, Rb, Sr, Ba, Zr, U и P3Э. К фазе металлической меди также приурочены Zn и As. Не характерные для оливинов повышенные содержания P3Э и неравномерное распределение их в кристалле свидетельствует о захвате включений стекла оливином при кристаллизации.

*Авторы благодарят Корякову Л.Н. за предоставление образцов для исследований.*

*Работа поддержана проектом РФФИ № 16-36-00299 мол\_а.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ланда Э. А., Багдасаров Э. А., Марковский Б. А., Хотина М.И. Об особенностях химического состава оливинов вулканогенных ультрамафитов Меймеч-Котуйского региона и Камчатки // Записки Всесоюзного минералогического общества. Ч. CVII, 1978. Вып. 3. С. 280-290.
2. Леснов Ф.П. Закономерности распределения редкоземельных элементов в оливинах // Записки Российского минералогического общества. № 6. 2000. С. 88-103.
3. Минералы. Т. III. Вып. I. Силикаты с одиночными и двойными кремнекислородными тетраэрами. М., Наука. 1972.
4. Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Ковязин С.В., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В. Парагенезис и сложная зональность вкрапленников оливина из неизмененного кимберлита трубки Удачная-Восточная (Якутия): связь с условиями образования и эволюцией кимберлита // Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 1—2. С. 337—360.
5. Черных Е.Н. Древнейшая металлургия Урала и Поволжья. М., «Наука», 1970.
6. Grigoriev S.A., Dunaev A.Yu., Zaikov V.V. Chromites: an indicator of copper ore source for ancient metallurgy // Doklady Earth Sciences. 2005. V. 400. № 1. P. 95-98.
7. Fodor R. V., Keil K. A komatiite-like lithic fragment with spinifex texture in the Eva meteorite: origin from a Supercooled impact-melt chondritic parentage. Earth Planet Sci. Lett., V. 29, N 1. 1976.